

令和 6 年 5 月 29 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05226

研究課題名（和文）全固体薄膜二次電池の創製と全固体Li二次電池用高エネルギー密度正極材料の開拓

研究課題名（英文）Development of all-solid-state thin-film secondary batteries and high energy density cathode materials for all-solid-state lithium secondary batteries

研究代表者

田港 聡 (Taminato, Sou)

三重大学・工学研究科・助教

研究者番号：60771201

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、反応性の高い有機電解液との副反応で分解するため使用が見送られてきた正極材料（反応）に着目して、高電位側に電位窓が広く化学的に安定なリン酸塩固体電解質と固体電池を構築し、可逆的かつ安定な高エネルギー密度正極材料（反応）を開拓することを目指した。薄膜合成法によって、全固体薄膜電池を構築することに成功した。4.6 Vまでの上限電圧においては、4.2 Vと同様に50サイクル極めて安定なサイクル特性が得られることが分かった。また正極・固体電解質界面にPLD法で固体電解質層を挿入することで、4.8 Vの高電圧動作条件においても高容量正極反応の可逆特性が向上することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

LiCoO₂およびLi₅FeO₄は高電圧、高容量電極反応過程において、いずれも充電時のLi⁺脱離以外に反応性の高い有機電解液との副反応で不可逆な酸素脱離が進行して正極自身が分解する。その結果、放電時に容量が取り出せずサイクル安定性も低く、液系電池では材料（反応）の使用が見送られてきた。本検討では、特にLiCoO₂について、電位窓の広いリン酸塩固体電解質と組み合わせて固体電池として動作させることで高電圧動作条件においても、高容量反応の可逆特性が向上することを見出した。得られた知見は正極材料の高エネルギー密度化に向けた材料探索や反応制御に貢献すると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Thin-film all-solid-state batteries were prepared using a ca. 30 nm thick LiCoO₂ thin-film electrode with a layered rock salt structure and an amorphous Li₃P₀4 solid electrolyte. The LiCoO₂ thin-film electrode was tested for high-voltage operation in the all-solid-state battery configuration. The same electrode was also tested in a liquid electrolyte system. In the all-solid-state configuration operating in the range of 3-4.6 V, no significant change in discharge capacity even after 50 cycles of charge-discharge measurements. Furthermore, Li/Li₃P₀4/LiCoO₂/SrRuO₃/SrTiO₃(100) cell provide high-energy reaction with small degradation in the range of 3-4.8 V by introduction of the solid electrolyte layer between LiCoO₂/Li₃P₀4 interface. Our experimental study suggests the potential of a stable high energy density battery reaction in the all-solid-state battery configuration.

研究分野：無機固体化学

キーワード：全固体リチウム二次電池 正極材料 薄膜電池 LiCoO₂ 高電圧動作 リチウム脱挿入反応 パルスレーザー堆積法 RFマグネトロンスパッタ法

1. 研究開始当初の背景

近年、車載用や大型定置用電源の普及に向けて、エネルギー密度と安全性に優れた全固体 Li 二次電池の実現が期待されている。しかし、現在の全固体電池の電極は有機電解液系電池の材料を転用したものであり、エネルギー密度 (容量×電圧) 向上に向けて、負極材料の黒鉛の半分にも至らない正極材料の容量と作動電圧の向上が必須である。

層状岩塩型 LiCoO_2 は、現状の 4 V、0.5 当量の反応に留まらず 5 V の高電圧領域まで充電すると全ての Li^+ が脱離可能で従来の 2 倍近い 280 mAh/g の容量を示す。一方、逆蛍石型構造を有する Li_3FeO_4 は 4 V 領域の反応ではあるが、4 当量の Li^+ が脱離して従来正極の 4 倍以上の 700 mAh/g の高容量を示す。上記の高電圧、高容量正極反応が使用できれば 2 倍以上のエネルギー密度向上が期待できるが、いずれも充電時の Li^+ 脱離以外に反応性の高い有機電解液との副反応で不可逆な酸素脱離が進行して正極自身が分解し、放電時に容量が取り出せずサイクル安定性も低い。そのため、液系電池では材料 (反応) の使用が見送られてきた。

研究代表者も含めたこれまでの研究から、 LiCoO_2 や Li_3FeO_4 は高エネルギー密度正極材料としての可能性が明らかにされ、電極表面の改質が行われているが、電解液との界面は存在するため本質的な改善には至っていない。高電位側に電位窓が広く化学的安定性が高いリン酸塩系固体電解質と全固体電池を構築することで、高電圧、高容量電極反応が可逆的に得られる可能性があるが、検討された例は無く、全固体電池正極/電解質反応場での反応性は明らかでない。研究代表者はこれまで、初回サイクルで電解液界面において不可逆反応が進行するためサイクル安定性が低い電極について、全固体モデル薄膜電池を構築することで高いサイクル安定性を示すことを初めて見出した。本成果を基に、有機電解液による制限で見送られてきた材料 (反応) についても、高電位側に電位窓が広く化学的に安定なリン酸塩固体電解質と組み合わせ、酸素脱離を伴う正極の分解反応を防ぐことや安定な界面相を形成させることで、可逆的な高電圧、または高容量 Li^+ 脱挿入反応を示す正極材料になり得ると考え、本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、これまでに見出した「蓄電池の全固体化による正極反応の可逆性とサイクル安定性向上」に基づき、反応性の高い有機電解液との副反応で分解するため使用が見送られてきた材料 (反応) に着目して、可逆的かつ安定な高エネルギー密度正極反応を示す材料 (反応) を開拓することを目指した。有機電解液を用いた液系電池における高電圧、高容量反応時の正極分解抑制のため、パルスレーザー堆積法 (PLD 法) やスパッタリング法、真空蒸着法による薄膜合成によって、高電位側に電位窓が広く化学的に安定なリン酸塩と薄膜固体電池を構築し、可逆的な反応を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、主に薄膜の作成条件を既に確立している LiCoO_2 に着目して研究を進めた。PLD 法による LiCoO_2 薄膜作製のターゲットは固相法により合成した。 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 Co_3O_4 を原料として、所定のモル比となるように秤量し、乳鉢で混合した。混合後の粉末を錠剤型に成型して、小型ボックス炉において大気中で 800 °C で焼成した。また PLD 法は、化学組成の転写性が良く、平滑なモデル薄膜を作製する際に用いる手法の一つであるが、Li 原子の質量が軽いことや高温で逃散能が高いこと等の理由より、作製した薄膜中で Li 量のロスが見られる。そこで、薄膜合成時における Li のロスを補うために、ターゲット自身の Li 量を増加させたターゲットを準備した。具体的には、豊島製作所製の $\text{Li}_{1.4}\text{CoO}_x$ 、 $\text{Li}_{1.6}\text{CoO}_x$ を準備した。

用意したターゲット試料を用いて、PLD 法で $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 、または $\text{SrTiO}_3(100)$ 単結晶基板上に集電体として金属伝導性を示す SrRuO_3 (約 25 nm) 及び LiCoO_2 (約 30~40 nm) 薄膜を合成した。X 線回折測定、X 線反射率測定を用いて薄膜の配向、膜厚、表面粗さ、及び密度を評価した。また、ラマン分光測定から主な不純物として知られている Co_3O_4 相の存在を評価した。薄膜電極上に RF マグネトロンスパッタリング法を用いて固体電解質 Li_3PO_4 (約 1~1.5 μm)、真空蒸着法で金属リチウム負極を積層させ全固体薄膜電池を作製した。電流密度約 1.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、電位範囲 3.0~4.8 V (vs. Li/Li^+) で定電流充放電試験を行い、電気化学特性を評価した。有機電解液を用いたセルについては、対極を Li、電解液には 1 mol/dm³ LiPF_6 を支持塩とした EC/DEC(3:7) を用いて電池を作製し、電流密度約 1.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、電位範囲 3.0~4.2 V、3.0~4.6 V、3.0~4.8 V (vs. Li/Li^+) で定電流充放電試験を行い、電気化学特性を評価した。

4. 研究成果

a. LiCoO_2 膜を正極とした全固体薄膜電池の構築の検討

800 °C で合成した LiCoO_2 ターゲット試料について、XRD 測定から相同定を行った。合成試料とデータベース上のデータを比較したところ、層状岩塩型構造の LiCoO_2 とピーク位置が一致していることを確認した。続いて、作製した LiCoO_2 ターゲット用いて、PLD 法で LiCoO_2 薄膜を合成し、相同定および電気化学特性を評価した。まず、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上に作製した LiCoO_2 薄

膜に対する基板法線の X 線回折図形から、 18° 付近に菱面体晶格子の 003 反射を観測し、 LiCoO_2 が基板法線方向に c 軸配向することを確認した (図 1)。電子顕微鏡観察から、固体電解質の積層によるモデル固体界面構築のために十分な平滑性を有する薄膜であることを明らかにした。続いて、RF スパッタリング法により固体電解質の Li_3PO_4 薄膜、続けて真空蒸着法で金属リチウム薄膜を積層して全固体薄膜電池を構築した。スパッタリング法の薄膜作成条件 (特に蒸着エネルギー) を検討することによって、 $1\ \mu\text{m}$ 程度の Li_3PO_4 薄膜を積層しても LiCoO_2 の 003 反射に由来する回折ピークは観測されたことから、スパッタリングによる LiCoO_2 へのダメージは無く、 $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiCoO}_2$ 積層膜を作製することに成功した。さらに、真空蒸着法によって金属光沢を有する Li 薄膜を作製すること、全固体薄膜電池を構築することに成功した。図 1 に $3.0\text{--}4.2\ \text{V}$ を電圧範囲とした動作させた全固体薄膜電池 ($\text{Li}/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiCoO}_2$) の電気化学特性を示す。上限電圧が $4.2\ \text{V}$ の場合、初期充電時、 $3.9\ \text{V}$ 付近にプラトー領域を観測し、およそ $150\ \text{mAh/g}$ の充放電容量が得られた。サイクルに伴う容量低下や曲線の形状変化も見られず、サイクル特性も極めて高いことが分かった。本データは、既報の多結晶 LiCoO_2 粉末電極と類似した充放電曲線を示すことを確認し、全固体薄膜電池の電気化学特性を評価する基盤が整った。

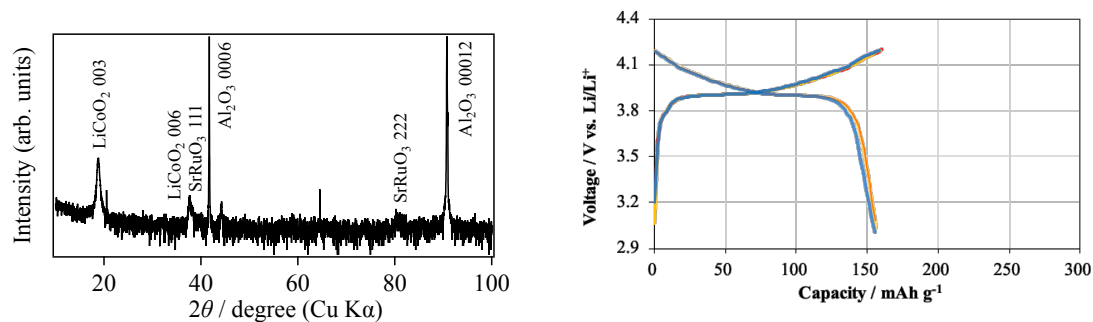


図 1 作製した $\text{LiCoO}_2/\text{SrRuO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 薄膜の X 線回折図形と $3.0\text{--}4.2\ \text{V}$ の動作電圧範囲における $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiCoO}_2/\text{SrRuO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 薄膜セルの充放電曲線。

b. 全固体モデル薄膜電池 ($\text{Li}/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiCoO}_2$) セル、および液系薄膜電池 ($\text{Li}/1\ \text{mol}/\text{dm}^3\ \text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DEC}(3:7)/\text{LiCoO}_2$) の電気化学特性評価

項目 a で作製することに成功した全固体薄膜電池 ($\text{Li}/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiCoO}_2$) を基に、 $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板上に同様の手法で作製した。同基板に作製した理由は、これまでの研究から基板法線方向に Li^+ 拡散面が向く配向で LiCoO_2 薄膜を作製できるためである。また、より単一相に近い状態で LiCoO_2 薄膜試料を得るために、豊島製作所製の $\text{Li}_{1.4}\text{CoO}_x$ 、 $\text{Li}_{1.6}\text{CoO}_x$ を用いて合成した。作製した LiCoO_2 薄膜は、X 線回折測定により 104 反射を観測し (104) 配向を示すことを確認した。また X 線反射率測定とそのスペクトル解析から、膜厚は約 $30\ \text{nm}$ であった。このことから、基板法線方向に Li^+ 拡散面が向いた LiCoO_2 薄膜を作製できたと考えられる。

図 2a に作製した薄膜固体電池 ($\text{Li}/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiCoO}_2/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$) セルについて、 $3.0\text{--}4.2\ \text{V}$ 、 $3.0\text{--}4.6\ \text{V}$ 、 $3.0\text{--}4.8\ \text{V}$ の電圧範囲で動作させた試験のサイクル特性を示す。 $4.8\ \text{V}$ を上限電圧とすることで、およそ $200\ \text{mAh/g}$ と 3 つの動作条件の中で最も高い容量が得られた。上限電圧を $4.6\ \text{V}$ においては、 $4.2\ \text{V}$ と同様に 50 サイクル極めて安定なサイクル特性が得られることが分かった。また $4.8\ \text{V}$ を上限電圧としても、30 サイクル以降安定した放電容量が得られた。電位窓の広い酸化物系固体電解質と組み合わせて固体電池として動作させることで安定な充放電特性が得られることが明らかになった。高い可逆性と安定性を示した一因として、固体電解質が高電圧領域まで電気化学的に安定であることに加えて、固体電解質の積層によって LiCoO_2 正極に機械的な応力が掛かることにより、正極中の Li^+ が脱離した後も構造を保持されることが考えられる。

作製した薄膜固体電池 ($\text{Li}/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiCoO}_2/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$) セルを $3.0\text{--}4.2\ \text{V}$ の電圧範囲でサイクルさせた際の放電容量を有機電解液を用いた液系電池と比較した (図 2b)。液系電池では初期数サイクルで充電・放電容量がともに急激に低下した。一方固体電池においては、50 サイクルまで容量低下がほとんど見られなかった。またクーロン効率においては、100 サイクルまでの平均が固体電池では 98.3% であることに対し、液系電池では 100 サイクル後に約 80% まで減少しており、固体電池の方が充放電反応の高い可逆性を示すことを明らかにした。更に、上限電圧を 4.6 、 $4.8\ \text{V}$ とした場合 (図 2c, d)、 4.6 、 $4.8\ \text{V}$ いずれの場合も、液系電池と比べて固体電池が優れた可逆性とサイクル安定性を示すことが明らかになった。以上の検討から、固体電解質を用いた電池が高電圧・高容量動作条件においても高い可逆性とサイクル安定性を示すことを見出した。

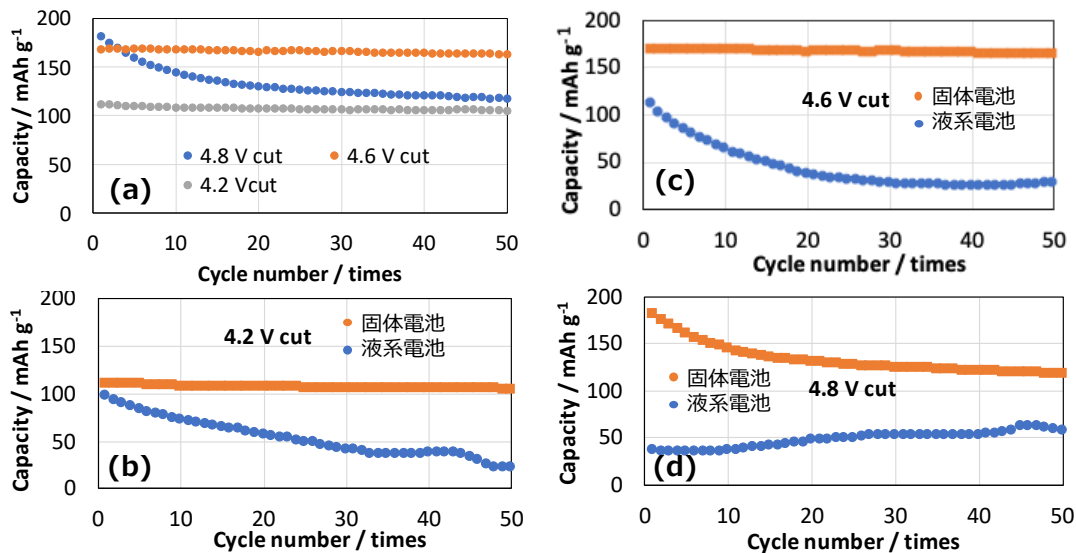


図2 (a) 作製した $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiCoO}_2/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$ セルの 3.0–4.2 V, 3.0–4.6 V, 3.0–4.8 V の動作電圧範囲におけるサイクル特性. (b-c) 有機電解液を用いた液系電池と比較した結果.

上限電圧 4.8 V の動作条件においては, 不安定な充放電反応を示した全固体薄膜電池について, LiCoO_2 正極とリン酸塩固体電解質の間に PLD 法で固体電解質層を挿入し, 改めて 4.8 V を上限電圧として電気化学特性を評価した. また, 有機電解液を用いた液系電池と比べて優れた特性を示した薄膜固体電池について, 安定な動作を示した LiCoO_2 正極の構造について考察した. 図 3 に正極・固体電解質界面に固体電解質層を挿入した $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiCoO}_2/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$ セルの充放電曲線, およびサイクル特性を示す (上限電圧 4.8 V). およそ 150 mAh/g の初回放電容量が得られるが, 不可逆容量がほとんど確認されず, およそ 30 サイクルのうちに 1 割程度の容量減少にとどまり, 正極・固体電解質界面にさらに固体電解質層を挿入することによって極めて高いサイクル安定性を示すことが明らかになった.

本検討において, 同じ合成条件で LiCoO_2 正極薄膜を作製したにも関わらず液系電池では不安定な反応挙動が, 一方の固体電池では安定であった. 電池作製時に双方の電池で開回路電圧の値が異なっていたことから, 有機電解液/ LiCoO_2 電極界面と固体電解質/ LiCoO_2 電極界面の界面形成時において Li^+ の拡散などによって LiCoO_2 電極の結晶構造変化が起きていることが示唆される. 以上のような電池界面形成時の初期構造変化によって, 固体電解質を用いた電池系と, 有機電解液を用いた電池系とで充放電反応の安定性が異なることが示唆される.

層状岩塩型構造を有する LiCoO_2 正極について, 電位窓の広い酸化物系固体電解質と組み合わせることで固体電池として動作させることで 4.8 V の高電圧動作条件においても, 高容量正極反応の可逆特性が向上することを見出した. 得られた知見は蓄電池の高エネルギー密度化に有用な情報であり, 今後の性能向上の指針となる.

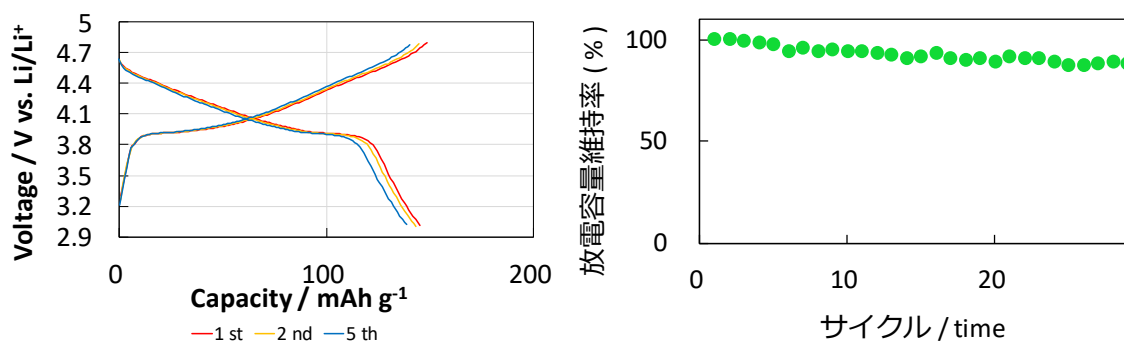


図3 正極・リン酸塩固体電解質界面に PLD 法によって固体電解質層を挿入した $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiCoO}_2/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$ セルの 3.0–4.8 V の電圧範囲における充放電曲線とサイクル特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Goto Ryosuke, Taminato Sou, Mori Daisuke, Imanishi Nobuyuki	4. 巻 53
2. 論文標題 Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_{5+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ with an antiferrotype structure as a lithium battery cathode	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/chemle/upae046	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 田港聡
2. 発表標題 固体電解質を用いた高エネルギー密度蓄電池の構築
3. 学会等名 低温排熱エネルギー有効活用システム研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西村優輝，田港聡，森大輔，今西誠之
2. 発表標題 LiCoO_2 薄膜を用いた全固体薄膜電池の高電圧動作下における充放電特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田港聡、林優仁、森大輔、今西誠之
2. 発表標題 LiCoO_2 薄膜を用いた全固体薄膜二次電池の作製と高電位動作下におけるリチウム脱挿入特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田港聡
2. 発表標題 固体電解質を用いた高エネルギー密度蓄電池の構築
3. 学会等名 「全固体電池実用化に向けた固体電解質の開発」研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田港聡
2. 発表標題 固体電解質を用いた高エネルギー密度蓄電池の構築
3. 学会等名 「あいち産業科学技術総合センター」技術指導
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田港聡・後藤綾介・森大輔・今西誠之
2. 発表標題 逆蛍石型構造を有する $\text{Li}_{5+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ 正極活物質の合成と電気化学特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Sou Taminato, Ryosuke Goto, Daisuke Mori, Nobuyuki Imanishi
2. 発表標題 Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_{5+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ with anti-fluorite type structure for lithium battery cathode
3. 学会等名 15th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM15) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 後藤綾介, 田港聡, 森大輔, 今西誠之
2. 発表標題 逆蛍石型構造を有する $\text{Li}_{5+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ 正極材料の充放電特性
3. 学会等名 2023電気化学秋季大
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田港聡・後藤綾介・森大輔・今西誠之
2. 発表標題 逆蛍石型構造を有する $\text{Li}_{5+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ 正極活物質の合成とリチウム脱挿入特性
3. 学会等名 第62回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

三重大学エネルギー変換化学研究室 https://www.energy.chem.mie-u.ac.jp/

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------